

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-317733

(43)Date of publication of application : 07.11.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
// H01M 8/10

(21)Application number : 2002-119987

(71)Applicant : NIPPON PILLAR PACKING CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.2002

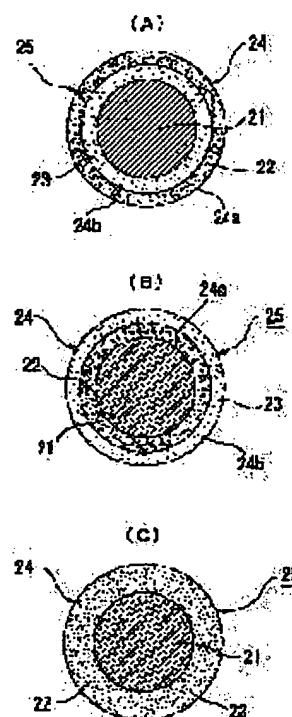
(72)Inventor : YOSHIDA TSUNEMORI

(54) RAW MATERIAL FOR FORMING FUEL CELL SEPARATOR, METHOD FOR MANUFACTURING FUEL CELL SEPARATOR USING IT AND FUEL CELL SEPARATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a raw material for a fuel cell separator, whereby a separator capable of displaying mechanically and electrically excellent characteristics can be obtained.

SOLUTION: This raw material for forming the fuel cell separator is an aggregate of granular composite materials 25 obtained by coating graphite powder 21 with a coating layer 24 of phenol resin 22 and carbon nano-fiber 23, and has a composition formed of the graphite powder: 55-91 mass % and the phenol resin: 9-25 mass % and the carbon nano-fiber: 3-30 mass %. The coating layer 24 has either a double layer structure comprising a layer 24a by the phenol resin 22 and a layer 24b by the carbon nano-fiber 23, or a single layer structure comprising a mixed material obtained by dispersing the phenol resin 22 and the carbon nano-fiber 23.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.11.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-317733

(P2003-317733A)

(43)公開日 平成15年11月7日(2003.11.7)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード(参考)

H01M 8/02

H01M 8/02

B 5H026

// H01M 8/10

8/10

Y

審査請求 有 請求項の数5 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願2002-119987(P2002-119987)

(22)出願日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(71)出願人 000229737

日本ビラー工業株式会社

大阪府大阪市淀川区野中南2丁目11番48号

(72)発明者 吉田 常盛

兵庫県三田市下内神字打場541番地の1

日本ビラー工業株式会社三田工場内

(74)代理人 100082474

弁理士 杉本 丈夫

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB02 CC03 CX02 EE05

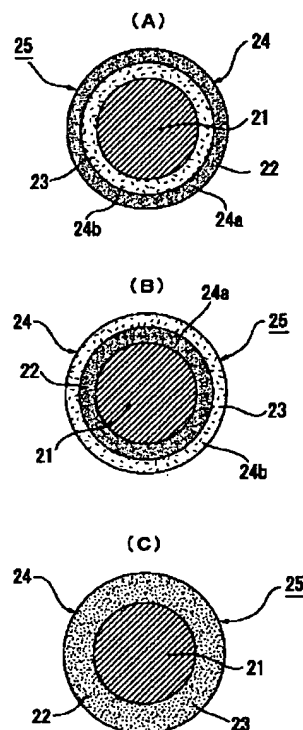
EE06 EE18 HH05 HH09

(54)【発明の名称】 燃料電池用セパレータの成形原料並びにこれを使用した燃料電池用セパレータの製造方法及び燃料電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】 機械的、電氣的に優れた特性を発揮するセパレータを得ることができる燃料電池用セパレータの成形原料を提供する。

【解決手段】 燃料電池用セパレータの成形原料は、黒鉛粉末21をフェノール樹脂22及びカーボンナノファイバ23の被覆層24で被覆してなる粒状複合材25の集合体であり、黒鉛粉末：5.5～9.1質量%、フェノール樹脂：9～25質量%及びカーボンナノファイバ：3～30質量%からなる組成をなす。被覆層24は、フェノール樹脂22による層24aとカーボンナノファイバ23による層24bとからなる2層構造をなすか、フェノール樹脂22にカーボンナノファイバ23を分散させた混合材からなる単層構造をなす。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛粉末を硬化性樹脂及びカーボンナノファイバからなる被覆層で被覆してなる粒状複合材の集合物であることを特徴とする燃料電池用セバレータの成形原料。

【請求項2】 黒鉛粉末：55～91質量%、硬化性樹脂：9～25質量%及びカーボンナノファイバ：3～30質量%からなる組成をなすことを特徴とする、請求項1に記載する燃料電池用セバレータの成形原料。

【請求項3】 硬化性樹脂がフェノール樹脂であること
10 を特徴とする、請求項1又は請求項2に記載する燃料電池用セバレータの成形原料。

【請求項4】 請求項1、請求項2又は請求項3に記載する成形原料を、所定の成形型を使用して加圧成形するようにしたことを特徴とする燃料電池用セバレータの製造方法。

【請求項5】 請求項1、請求項2又は請求項3に記載する成形原料を、所定の成形型を使用して加圧成形してなるものであることを特徴とする燃料電池用セバレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用セバレータの成形原料並びにこれを使用した燃料電池用セバレータの製造方法及び燃料電池用セバレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池、例えば固体高分子型の燃料電池は、固体高分子膜を挟んでアノード電極及びカソード電極とセバレータとを設けて単セルを構成し、この単セルを数百個のオーダで積み重ねてなり、アノード電極側にセバレータに形成せるガス供給溝を通して水素等の燃料ガスを供給すると共にカソード電極側に酸素等の酸化ガスを供給することによって、電気化学反応を生ぜしめて、燃料が有する化学エネルギーを電気エネルギーに変換し出力するようになっている。

【0003】このような燃料電池に用いられるセバレータの材質特性としては、各単セルで発生した電流がセバレータを通して流れ、また隣接する単セルは、各々のセバレータを相互に密着させることで、回路的に直列接続構造となるように形成されることから、セバレータ自身の固有抵抗（体積抵抗）と共に、セバレータ同士を重ねて締付けたときのセバレータ表面間及びセバレータとそれに密着する電極接面間の接触抵抗が可及的に小さくなることが要求される。

【0004】また、燃料ガスと酸化ガスとを完全に分離した状態で各々の電極に供給するために、高度のガス不透過性が必要とされる。さらに、前記したように、多数の単セルを積層して組立てられることから、セバレータの肉厚をできるだけ薄くし、かつ、このように薄肉化し

た場合でも、何百枚にも及ぶセバレータをスタックし、それらを締め付けて固定することで燃料電池が組立てられる関係から、充分な機械的強度を有し、また、良好な成形精度が得られることが要求される。

【0005】このような特性が要求されるセバレータとして、例えば純銅やステンレス鋼等の金属板を用いたものが知られているが、これら金属系の材料では、燃料ガスとしての水素ガスが接触するために水素脆性による材質劣化等が生じ易く、長期安定性に欠けるという問題がある。

【0006】そこで近年、黒鉛粉末に、結合剤（バインダー）としてフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を配合し、加圧成形した成形体をセバレータとして採用した燃料電池の開発が進められている。黒鉛材は電気抵抗が小さく、しかも、耐食性に優れることから、上記した金属板を用いた場合の不具合が改善される。また、圧粉末成形体内部に生じる気孔空隙が上記のようなバインダーで埋められることで、或る程度のガス不透過性を得ることができる。

20 【0007】このような黒鉛製セバレータは、従来、例えばパウダー状のフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂とアルコール等の揮発性の有機溶媒とを攪拌してスラリー状とし、これを黒鉛粉末に配合して混練した後に乾燥し、次いで、所定の平均粒径となるまで粉碎する工程を経て製造された樹脂配合黒鉛粉末を、成形原料として製造（加圧成形）されている。上記の粉末砕工程で、混練により非導電性の樹脂により表面が覆われた黒鉛粉末が解砕され、これに伴って黒鉛面が露出した原料粉末が形成される。次いで、この原料粉末を所定の金型に充填し、
30 加圧成形することによって燃料電池用セバレータが形成されている。

【0008】この場合、樹脂量が多い程、機械的強度やガス不透過性が良好となる。したがって従来は、まず燃料電池用セバレータとして必要な機械的強度やガス不透過性の要件を満足させ得る樹脂量を定めて黒鉛製セバレータが製造されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような製造法により形成される従来の黒鉛製セバレータでは、接触抵抗等の電気的特性は必ずしも十分に満足し得るものとはなっていない。つまり、この電気的特性は樹脂量が少ないほど良好となるものの、樹脂量を少なくすると機械的強度やガス不透過性が低下することから、従来は樹脂量をそれ程少なくすることができず、このために良好な電気的特性を併せもつものとはなっていない。

【0010】本発明は、このような問題を生じることなく、機械的、電気的に優れた特性を発揮しうるセバレータを得ることができる燃料電池用セバレータの成形原料を提供すると共に、この原料を使用してなる燃料電池用

セバレータ及びその製造方法及び提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的を達成すべく、黒鉛粉末を硬化性樹脂及びカーボンナノファイバからなる被覆層で被覆してなる粒状複合材の集合物であることを特徴とする燃料電池用セバレータの成形原料を提案する。好ましい実施の形態にあって、かかる成形原料は、黒鉛粉末：55～91質量%、硬化性樹脂：9～25質量%及びカーボンナノファイバ：3～30質量%（より好ましくは10～20質量%）からなる組成をなす。

【0012】黒鉛粉末としては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、キッシュ黒鉛、膨脹黒鉛等、如何なる種類のものを用いても良く、コスト等の条件を考慮して任意に選択することができるが、平均粒径が50～150 μm であり且つ固定炭素が98%以上のものを使用することが好ましい。一般には、電気的特性の面から天然黒鉛や人造黒鉛を使用することが好ましい。なお、成形原料における黒鉛粉末の配合比率が55質量%未満である場合や黒鉛粉末の平均粒径が50 μm 未満であると、セバレータの電気的特性を十分に確保することが困難であり、また黒鉛粉末の配合比率が91質量%を超える場合や黒鉛粉末の平均粒径が150 μm を超える場合には、十分なセバレータ強度を確保することが困難である。

【0013】硬化性樹脂としては、黒鉛粉末との濡れ性に優れたレゾール系又はノボラック系のフェノール樹脂が最適する。なお、フェノール樹脂の他、エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等）、不飽和ポリエステル樹脂（オルソフタル酸系、イソフタル酸系、テレフタル酸系、アジピン酸系、ヘット酸系（HET酸；ヘキサクロル-3,6-エンドメチレン-テトラヒドロ無水フタル酸）、3,6-エンドメチレン-テトラヒドロ無水フタル酸系、マレイン酸系、フマル酸系、イタコン酸系等）、ビニルエステル樹脂（ノボラック型ビニルエステル樹脂、ビスフェノール型ビニルエステル樹脂等）、アリルエステル樹脂（テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸のエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコール、及びアリルアルコールから製造されるもの等）、アルキド樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フラン樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、ユリア樹脂等を使用することも可能である。なお、成形原料における硬化性樹脂の配合比率が9質量%未満で

は、十分なセバレータ強度や成形性（樹脂流動性）を確保することが困難であり、25質量%を超える場合には、電気的特性の向上を期待し難い。

【0014】カーボンナノファイバは、カーボンナノチューブ、グラファイトウィスカー、フィラメンタスカーボン、グラファイトファイバ、極細炭素チューブ、カーボンチューブ、カーボンフィブリル、カーボンマイクロチューブ等とも称せられるもので、ファイバ（チューブ）を形成するグラファイト膜が単層をなすもの（SWNT）と多層をなすもの（MWNT）とがある。本発明で使用されるカーボンナノファイバとしては、単層、多層の何れでもよく、またチューブ形態も限定されない

（例えば、カーボンナノホーン等でもよい）が、電気的特性及び樹脂マトリックスとの相性等に優れたものが好適する。例えば、裁頭円錐状の筒体を重ねたような形態をなすもの（カルベール（登録商標））、樽状の形態をなすもの或いは繊維径50～200nmのもの（VGNF、VGCF（登録商標））等を使用することができる。なお、成形原料におけるカーボンナノファイバの配合比率が3質量%未満では、カーボンナノファイバによる電気的特性及び機械的強度の向上効果があり期待できず、30質量%を超えると、加圧成形時における被覆層の黒鉛粉末間への流動、充填が充分に行われず、機械的強度及びガス不透過性が不充分となる虞れがある。特に、カーボンナノファイバによる電気的特性及び機械的強度の大幅な向上並びに充分な成形精度の確保を図るためには、カーボンナノファイバの配合比率を10～20質量%としておくことが好ましい。

【0015】また、本発明は、上記した成形原料を、所定の成形型を使用して加圧成形するようにした燃料電池用セバレータの製造方法及びこれによって製造された燃料電池用セバレータを提案する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図1～図4に基づいて具体的に説明する。

【0017】図1は本発明に係る燃料電池用セバレータ4を示しており、図2はこのセバレータ4を使用した燃料電池の一例を示している。而して、この燃料電池は、図2に示す如く、例えばフッ素系樹脂により形成されたイオン交換膜である固体高分子膜1とこれを両側から挟むアノード電極2及びカソード電極3とこれらを更に両側から挟むセバレータ4、4とからなる単セル5を数百個のオーダで積層し、その両端に集電板（図示せず）を配置したスタック構造に構成されている。アノード電極2及びカソード電極3は、炭素繊維糸で織成したカーボンクロスやカーボンペーパー或いはカーボンフェルトにより構成されている。

【0018】各セバレータ4は、図1に示す如く、外周側部分に水素含有の燃料ガスが流れる燃料ガス孔6、7と酸素含有の酸化ガスが流れる酸化ガス孔8、9とを形

成してなる矩形薄板状のものである。これらの孔6～9は、単セル5を積層したときにおいて、燃料電池の内部をそれぞれ長手方向に貫通して、燃料ガス供給マニホールド、燃料ガス排出マニホールド、酸化ガス供給マニホールド及び酸化ガス排出マニホールドを構成する。

【0019】上記各孔6～9の内側表面には任意パターンの溝部10からなる流路が形成されている。この溝部12のパターンは、図1に示すものの他、例えば多数の突起間に格子状に設けられたものであってもよい。この溝部10により、図2に示すように、アノード電極2側のセバレータ4では、アノード電極2表面との間に燃料ガス流路11が形成され、隣接するセバレータ4との間に冷却水流路12が形成される。一方、カソード電極3側のセバレータ4では、カソード電極3表面との間に酸化ガス流路13が形成される。

【0020】上記構成の燃料電池においては、外部に設けられた燃料ガス供給装置から供給された水素を含有する燃料ガスが、前記した燃料ガス供給マニホールドを経由して各単セル5の燃料ガス流路11に供給され、各単セル5のアノード電極2側において $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ の電気化学反応が生じる。反応後の燃料ガスは各単セル5の燃料ガス流路11から燃料ガス排出マニホールドを経由して外部に排出される。

【0021】同時に、外部に設けられた酸化ガス供給装置から供給された酸素を含有する酸化ガス（空気）が前記酸化ガス供給マニホールドを経由して各単セル5の酸化ガス流路13に供給され、各単セル5のカソード電極3側で $O_2 + 4H^+ + e^- \rightarrow 2H_2O$ の電気化学反応が生じる。反応後の酸化ガスは各単セル5の酸化ガス流路13から酸化ガス排出マニホールドを経由して外部に排出される。

【0022】上記した電気化学反応に伴い、全体としては $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ の電気化学反応が進行し、この反応によって、燃料が有する化学エネルギーが電気エネルギーに変換され所定の電池性能が発揮される。なお、この燃料電池は約80～100℃の温度範囲で運転されるが、運転中は外部に設けられた冷却水供給装置から冷却水が供給され、これが前記冷却水路12を通して循環されることによって、上記記の温度範囲に保持されるようになっている。

【0023】セバレータ4は、通常、厚さ1～3mm程度の薄板状に形成され、深さ0.3～1.5mm程度の溝部10が、アノード電極2側のセバレータ4ではその両面に、カソード電極3側のセバレータ4ではその片面に設けられて、前記した燃料ガス流路11、冷却水流路12及び酸化ガス流路13が形成されている。

【0024】而して、セバレータ4は、図3及び図4(A)に示す如く、黒鉛粉末21を硬化性樹脂22及びカーボンナノファイバ23からなる被覆層24で被覆してなる粒状複合材25の集合物である成形原料20を使

用して、所定の成形型により加圧成形（圧縮成形）されたものである。前述した如く、成形原料20における各成分の配合比率は、黒鉛粉末：55～91質量%、硬化性樹脂：9～25質量%及びカーボンナノファイバ：3～30質量%（より好ましくは10～20質量%）としておくことが好ましく、黒鉛粉末21としては平均粒径が50～150μmであり且つ固定炭素が98%以上の天然黒鉛又は人造黒鉛が好適し、硬化性樹脂としては黒鉛粉末との濡れ性に優れるフェノール樹脂が最適する。カーボンナノファイバとしては、SWNT、MWNTの何れでもよいが、特に、電気的特性に加えて樹脂マトリックスとの相性等に優れたものが使用される。

【0025】粒状複合材25は、黒鉛粉末21を硬化性樹脂（フェノール樹脂等）22及びカーボンナノファイバ23からなる被覆層24で被覆してなるものであるが、被覆層24は図3(A)～(C)に例示する形態をなす。すなわち、図3(A)に示す粒状複合材（以下「第1粒状複合材」という）25では、被覆層24が、黒鉛粉末21を被覆するカーボンナノファイバ23によるファイバ層24bと、黒鉛粉末21をファイバ層24bで被覆したもの（以下「ファイバ被覆黒鉛粒子」という）を更に被覆する硬化樹脂22による樹脂層24aと、からなる2層構造をなす。この第1粒状複合材25は、黒鉛粉末21の表面にカーボンナノファイバ23を付着ないし接着させてファイバ被覆黒鉛粒子を得た上で、このファイバ被覆黒鉛粒子を樹脂22で被覆させることによって製造される。また、図3(B)に示す粒状複合材（以下「第2粒状複合材」という）25では、被覆層24が、黒鉛粉末21を被覆する樹脂22による樹脂層24aと、黒鉛粉末21を樹脂層24aで被覆したもの（以下「樹脂被覆黒鉛粒子」という）を更に被覆するカーボンナノファイバ23によるファイバ層24bと、からなる2層構造をなす。この第2粒状複合材25は、例えば、黒鉛粉末21の表面を樹脂22で被覆させて樹脂被覆黒鉛粒子を得た上で、この樹脂被覆黒鉛粒子の表面にカーボンナノファイバ23を付着ないし接着させることによって製造される。また、図3(C)に示す粒状複合材（以下「第3粒状複合材」という）では、被覆層24が硬化樹脂22にカーボンナノファイバ23を均一に分散させてなる混合層をなす。第3粒状複合材は、例えば、カーボンナノファイバ23と黒鉛粉末21より微粉させた樹脂22との混合粉を黒鉛粒子21の表面に付着ないし接着することにより製造される。

【0026】ところで、第1粒状複合材25の樹脂層24aを形成する場合又は第2粒状複合材25の樹脂被覆黒鉛粒子を製造する場合において、樹脂の原料溶液の攪拌中にファイバ被覆黒鉛粒子の表面（第1粒状複合材25を製造する場合）又は黒鉛粉末の表面（第2粒状複合材25を製造する場合）で樹脂の重合反応が生じるようにすることが好ましい。例えば硬化性樹脂22としてフ

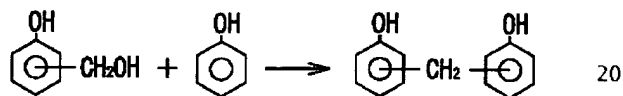
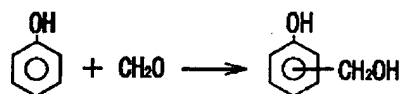
フェノール樹脂を使用する場合において、フェノール樹脂の主原料であるフェノール類及びホルムアルデヒド類と反応触媒ないし一般的な反応溶媒とを仕込んだ反応容器内にファイバ被覆黒鉛粒子又は黒鉛粉末を添加して、それらを混合攪拌しつつ所定の温度に加熱することによって、フェノール樹脂22が、ファイバ被覆黒鉛粒子又は黒鉛粉末21の表面に強固に付着するようにする。この場合におけるフェノール樹脂（樹脂層24a）は、例えば、下記の反応例1（化1）又は反応例2（化2）に示す如き反応によって得られる。

10

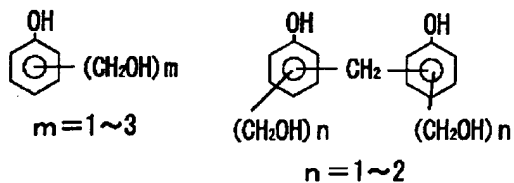
【0027】

【化1】

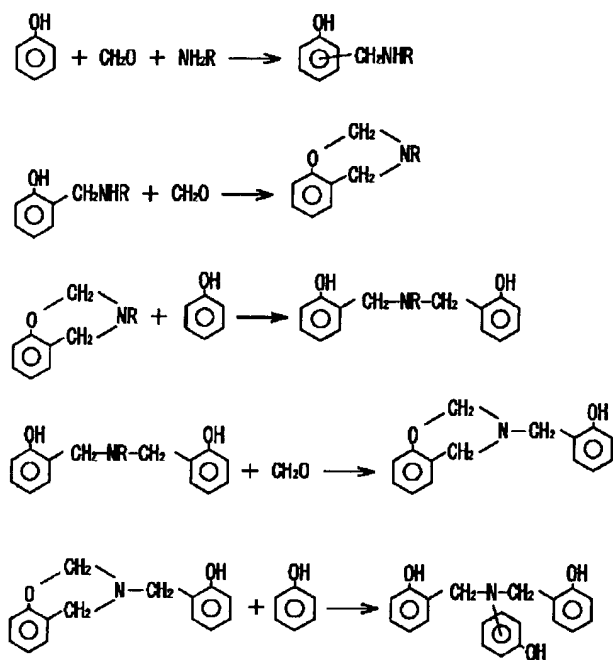
（反応例1）



20



(反応例2)



〔Rは、水素又はメチル基、エチル基等の低級アルキル基を示す。〕

【0029】ところで、上記のフェノール類とはフェノール及びフェノールの誘導体を意味するもので、例えばフェノールの他にm-クレゾール、レゾルシノール、3, 5-キシレノール等の3官能性のもの、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニルメタン等の4官能性のもの、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、2, 4又は2, 6-キシレノール等の2官能性のo-又はp-置換のフェノール類等を挙げることができる。さらに塩素または臭素で置換されたハロゲン化フェノール等も使用することが可能であり、また、これらから種類選択して用いる他、複数種のものを混合して用いることもできる。

【0030】また、フェノール類と共にフェノール樹脂の主原料となるアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドの水溶液の形態であるホルマリンが最適するが、トリオキサン、テトラオキサン、バラホルムアルデヒドのような形態のものを用いることもでき、その他、ホルムアルデヒドの一部あるいは大部分をフルフラールやフルフリルアルコールに置き換えることも可能である。

【0031】また、フェノール類とアルデヒド類を付加縮合反応させる触媒としては、レゾール型フェノール樹脂の合成時に使用される塩基性触媒を挙げることができる。但し、生成されるフェノール樹脂がアンモニアレゾール型フェノール樹脂となる触媒、例えばアンモニア、第一級アミン、第二級アミンなどの含窒素化合物は好ましくない。アンモニア、第一級アミン、第二級アミンな

どの含窒素化合物を触媒としてフェノール樹脂を合成すると、触媒に起因するアンモニアなどの含窒素系不純物がフェノール樹脂中に多く残存する可能性がある。これらの触媒を用いると、レゾール型フェノール樹脂の合成に必要な塩基性雰囲気と樹脂骨格中に窒素成分を導入するための反応要素を兼用させることが可能になるが、その反面、触媒が樹脂反応に参加するに伴って副反応を生じ、これにより含窒素系不純物が生じて少なからずフェノール樹脂中に残存することになるのである。そしてフェノール樹脂中に窒素系不純物が残存する結果、成形材料中の窒素成分の含有量が多くなると、この成形材料を成形して作製されたセバレータを搭載する燃料電池には、次のような悪影響がある。すなわち、燃料電池の運転時に、不凍性かつ低電導性の冷却水をセルスタック間に流す必要があるが、この際にセバレータ中に含まれている含窒素系不純物が冷却水中にイオン化した状態で流出又は溶出し、この結果、冷却水の電気伝導度が増加し、セバレータ間の電気の漏電や起電力の低下が生じ易くなり、燃料電池の安定性が低下する虞れがある。冷却後の電気伝導度は200μS/cm以下の低導率に維持されるのが望ましいが、含窒素系不純物の溶出により許容範囲を逸脱する虞れがある。したがって、窒素成分の含有量は理想的には0%であるが、成形材料中の窒素成分の含有量を0.3質量%以下に規制することによって、窒素成分の流出や溶出を実質的に防ぐようにすることが好ましい。このように成形原料中の窒素成分含有量を少なくするためには、フェノール類とアルデヒド類を

付加縮合反応させる触媒として、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属の酸化物や水酸化物や炭酸塩、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物や炭酸塩、第三級アミンを用いるのが好ましく、これらのうち1種のを単独で用いる他、2種以上のものを併用することもできる。具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7などを挙げることができる。これらのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩は、いずれも窒素成分を全く含有せず、また第三級アミンは窒素成分を含有するが第三級アミンではこの窒素成分はメチロール基に付加するようなことがないものであり、窒素成分がフェノール樹脂の分子中に取り込まれるようなことなく、フェノール樹脂を良好に調製することができるものである。なお、成形原料中に窒素成分が極力混入しないようにする上からも、黒鉛粉末として固定炭素が98%以上であるものを使用することが好ましい。

【0032】粒状複合材25は上記のようにして得ることができるが、かかる粒状複合材25の集合物である本発明に係る成形原料20を使用することによって、冒頭で述べた問題を生じず、電気的特性、機械的強度及びガス不透過性に優れたセバレータ4を得ることができる。

【0033】すなわち、成形原料20（セバレータ4を成形するに必要且つ充分な量の粒状複合材25）を、所定のセバレータ成型型（セバレータ4の形状に対応する成形面を有する成型型）に充填して、熱間で加圧成形（一般に、加熱温度：150～200℃、成形圧力：15～50MPa、成形時間（加圧時間）：数分）する。なお、成形圧力が15MPa未満であると、得られる成形体密度が小さく、体積抵抗が大きくなって導電性に優れたセバレータを得ることが困難となり、50MPaを超える過度の面圧を加えると、被覆層24を構成する樹脂22又はカーボンナノファイバ23が黒鉛粉末21間から押し出されて成形体周辺領域に偏在する現象が顕著になり、接触抵抗が大きくなる虞れがある。また、成形温度は、樹脂22の加熱特性に応じて適宜設定されるものであるが、樹脂量が少ない場合の成型型内での黒鉛粉末21の流動性等、良好な成形性が得られるように、通常は上記のように150℃以上に設定しておくことが好ましい。しかし、200℃を超えると成形体の膨れ現象が発生し、さらに高温になると樹脂22が炭化する虞れがある。

【0034】成型型に充填された成形原料20つまり粒状複合材25は、黒鉛粉末21の表面全体を樹脂22及びカーボンナノファイバ23からなる被覆層24で被覆

されているから、加圧成形においては、加熱に伴って軟化する樹脂22により、個々の黒鉛粉末21が成型型内で樹脂22に相当する流動性を示し、これによって樹脂22が硬化した後も成型型に良く馴染んだ成形体、つまり形状精度の良好な成形体を得ることができる。

【0035】成形原料20を成型型に充填した状態では、図4（A）に示す如く、粒状複合材25相互の接触部間に空隙27が存在しているが、加圧成形により粒状複合材25に強力な圧縮力が作用すると、被覆層24を構成する樹脂22が空隙27へと流動して、空隙27を充填する。すなわち、粒状複合材25に作用する圧縮力（加圧力）は、粒状複合材25相互の接触部において高く、空隙27に臨む非接触部において低いことから、当該接触部における樹脂部分が空隙27へと流動し、その結果、図4（B）に示す如く、黒鉛粉末21相互間が被覆層24を構成する混合材（樹脂22とカーボンナノファイバ23との混合材）24Aによって充填されることになる。つまり、混合材24Aのマトリックス内に黒鉛粉末21が均一に分散配置された緻密な形態（ガス不透過性に優れた形態）に成形されることになる。ところで、加圧成形による圧縮力が特に高くなる前記接触部において黒鉛粉末21同士が局部的に接着することはあるにしても、各黒鉛粉末21の外周面はその殆どが混合材24Aにより囲繞されることになり、黒鉛粉末21間は混合材24Aにより非接触状態にある。しかし、混合材24Aは、樹脂22に導電性の極めて高いカーボンナノファイバ23を分散させたものであるから、黒鉛粉末21間に樹脂のみが充填されている場合に比して、全体としての導電性は飛躍的に向上し、電気的特性に優れたセバレータ4が得られる。また、一般に、黒鉛粉末21が露出していないセバレータ表面においては、樹脂リッチとなって隣接配置の電極との接触抵抗が高くなる傾向にあるが、本発明のものでは、当該セバレータ表面がカーボンナノファイバ23を含む混合材24Aで被覆されていることから、非導電性の樹脂のみで被覆されたものに比して、導電性が極めて高くなり、接触抵抗が大幅に低減することになる。さらに、カーボンナノファイバ23は導電性のみならず機械的強度及び弾性にも優れたものであるから、樹脂量が少なく黒鉛粉末21を囲繞する樹脂層が薄い場合にも、樹脂層がカーボンナノファイバ23により効果的に補強されることになり、セバレータ4全体としての機械的強度が大幅に向上する。したがって、セバレータ4を可及的に薄肉化することが可能となり、より小型で且つ軽量の燃料電池を得ることができる。

【0036】なお、セバレータ4は、上記した如く成形原料20をセバレータ成型型に充填して加圧成形する他、成形原料20を、セバレータとしての最終形状に近似する形状に加圧成形（予備成形）した上、得られた予備成形体をセバレータ成型型に装填して、最終的なセバレータ形状に加圧成形するようにすることもできる。予

備成形は冷間（室温）で行なうことができ、熱間で行なうにしても100℃以下の温度に設定しておくことが好ましい。

【0037】

【実施例】（実施例1）実施例1として、図3（A）に示す粒状複合材（第1粒状複合材）25を得た上、この粒状複合材25の集合物である成形原料20を使用し、図1に示す形状の燃料電池用セバレータ4を加圧成形した。

【0038】すなわち、乾式混合法により平均粒径100μmの鱗片状黒鉛粉末の表面にカーボンナノファイバを付着させたファイバ被覆黒鉛粒子を得た。そして、攪拌機付きの反応容器に、 α -クレゾール（水に対する常温での溶解度2.0）、フェノール、ホルマリン及び水酸化カリウムを仕込み、更に上記ファイバ被覆黒鉛粒子を仕込んで、これらを混合攪拌しながら60分を要して90℃まで昇温し、そのまま4時間反応を行った。次に、20℃まで冷却した後、反応容器の内容物をスラッシュにより別することによって含水顆粒物を得た。しかる後、この含水顆粒物を熱風循環式乾燥器（器内温度：45℃）により約48時間乾燥させて、粒状複合材を得た。黒鉛粉末、カーボンナノファイバ及びフェノール樹脂の配合比率は、表1に示す如く、黒鉛粉末：77質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：3質量%とした。

【0039】そして、成形原料（セバレータの形状に応じた量の粒状複合材）をセバレータ成形型に充填して、成形圧力：20MPa、成形温度：170℃、加圧時間：3分の条件で加圧成形することによって、本発明に係る燃料電池用セバレータ（以下「第1実施例セバレータ」という）を得た（本成形工程）。

【0040】さらに、上記粒状複合材を成形原料として、上記と同一条件の加圧成形を行うことによって、第1実施例セバレータと同一性状をなす第1～第3試験片を得た。なお、第1試験片は縦：50mm、横80mm、厚さ：2mmの矩形板であり、第2試験片は縦横：20mm、厚さ：2mmの正方形板であり、第3試験片は縦80mm、横：10mm、厚さ4mmの矩形板である。

（実施例2）実施例2として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：75質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：5質量%とした点を除いて、実施例1と同様にして、図3（A）に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セバレータと同一形状のセバレータ（以下「第2実施例セバレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

（実施例3）実施例3として、黒鉛粉末、フェノール樹

脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：70質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：10質量%とした点を除いて、実施例1と同様にして、図3（A）に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セバレータと同一形状のセバレータ（以下「第3実施例セバレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

（実施例4）実施例4として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：60質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：20質量%とした点を除いて、実施例1と同様にして、図3（A）に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セバレータと同一形状のセバレータ（以下「第4実施例セバレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

（実施例5）実施例5として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：50質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：30質量%とした点を除いて、実施例1と同様にして、図3（A）に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セバレータと同一形状のセバレータ（以下「第5実施例セバレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

（実施例6）実施例6として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：55質量%、フェノール樹脂：25質量%及びカーボンナノファイバ：20質量%とした点を除いて、実施例1と同様にして、図3（A）に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セバレータと同一形状のセバレータ（以下「第6実施例セバレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

（実施例7）実施例7として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：45質量%、フェノール樹脂：25質量%及びカーボンナノファイバ：30質量%とした点を除いて、実施例1と同様にして、図3（A）に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セバレータと同一形状のセバレータ（以下「第7実施例セバレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

（比較例1）比較例1として、パウダー状のフェノール

樹脂をボールミルで粉末砕混合した後、メタノールを加えてスラリー状にし、これに実施例1で使用した黒鉛粉末を加えて、攪拌すると共に60℃で乾燥した後、ミキサーで粉末砕して、樹脂-黒鉛混合粉末を得た。黒鉛粉末、フェノール樹脂の配合比率は、表1に示す如く、黒鉛粉末：80質量%、フェノール樹脂：20質量%とした。なお、フェノール樹脂の粉末砕混合に当たり、途中でステアリン酸マグネシウムを添加した。

【0041】そして、得られた樹脂-黒鉛混合粉末を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セバレータと同一形状のセバレータ（以下「第1比較例セバレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

（比較例2）比較例2として、黒鉛粉末、フェノール樹脂の配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：75質量%、フェノール樹脂：25質量%とした点を除いて、比較例1と同様にして、樹脂-黒鉛混合粉末を得た。そして、得られた混合粉末を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セバレータと同一形状のセバレータ

※タ（以下「第2比較例セバレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

【0042】而して、以上のようにして得られた各セバレータの特性を確認すべく、実施例1～7及び比較例1、2で得た各試験片を使用して、次のような特性試験を行った。

【0043】すなわち、各第1試験片の固有抵抗（体積抵抗率）をJIS K7194に準拠し、四探針法により測定した。また、各第2試験片について、2枚の第2試験片を測定電極間に重ねて配置すると共に接触面圧10kgf/cm²で挟圧させた状態で、1Aの電流を流したときの電圧を測定して、接触抵抗を求めた。さらに、各第3試験片の曲げ強度を、JIS K7174に準拠し、3点式曲げ強度測定法により測定した。これらの試験結果は、表1に示す通りであった。

【0044】

【表1】

| | | 黒鉛粉末 (質量%) | フェノール樹脂 (質量%) | カーボンナノチューブ (質量%) | 体積抵抗 (mΩ・cm) | 接触抵抗 (mΩ・cm) | 曲げ強度 (MPa) |
|-------------|---|---------------|------------------|---------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 実 施 例 | 1 | 77 | 20 | 3 | 9 | 16 | 46 |
| | 2 | 75 | 20 | 5 | 7 | 12 | 48 |
| | 3 | 70 | 20 | 10 | 5 | 8 | 52 |
| | 4 | 60 | 20 | 20 | 4 | 5 | 56 |
| | 5 | 50 | 20 | 30 | 3 | 4 | 59 |
| | 6 | 55 | 25 | 20 | 6 | 7 | 58 |
| | 7 | 45 | 25 | 30 | 5 | 6 | 60 |
| 比較例1 | | 80 | 20 | — | 11 | 20 | 40 |
| 比較例2 | | 75 | 25 | — | 16 | 30 | 42 |

【0045】表1から明らかなように、カーボンナノファイバが配合された実施例1～7のものでは、カーボンナノファイバが配合されていない比較例1、2のものに比して、体積抵抗及び接触抵抗が低く、特に接触抵抗については大幅に低減されており、更に曲げ強度も高くなっている。したがって、第1～第7実施例セバレータを使用することにより、第1及び第2比較例セバレータを使用した場合に比して、燃料電池の性能を大幅に向上させることができると共に、燃料電池の小型化、軽量化を図ることができることが理解される。

【0046】

【発明の効果】以上の説明から容易に理解されるように、本発明によれば、電気的特性（導電性）や機械的強度等のセバレータ特性が従来のものに比して飛躍的に向上した燃料電池用セバレータを得ることができ、燃料電池の性能を大幅に向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る燃料電池用セバレータを示す正面図である。

【図2】当該セバレータを使用した燃料電池の一例を示す要部の縦断側面図である。

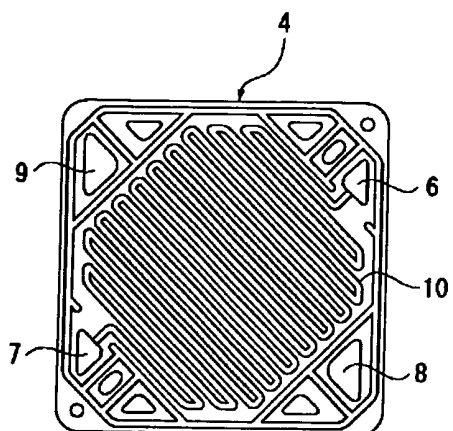
【図3】本発明に係る燃料電池用セバレータの成形原料を構成する粒状複合材を示す縦断側面図である。

【図4】当該成形原料を示す縦断側面図であり、(A)は加圧成形前の状態を示し、(B)は加圧成形後の状態を示している。

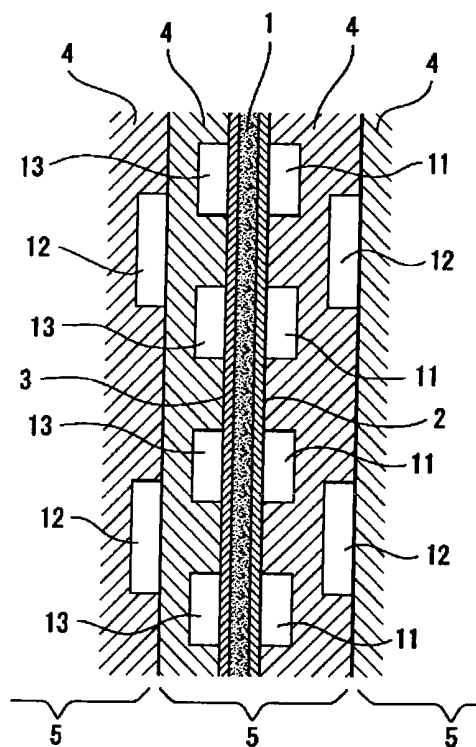
【符号の説明】

4…燃料電池用セバレータ、20…成形原料、21…黒鉛粉末、22…硬化性樹脂（フェノール樹脂）、23…カーボンナノファイバ、24…被覆層、24A…混合材、24a…樹脂層、24b…ファイバ層、25…粒状複合材。

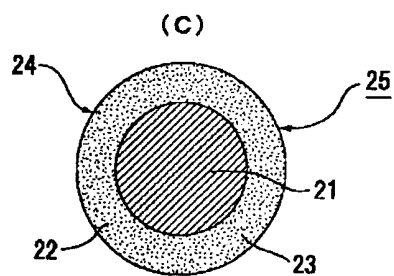
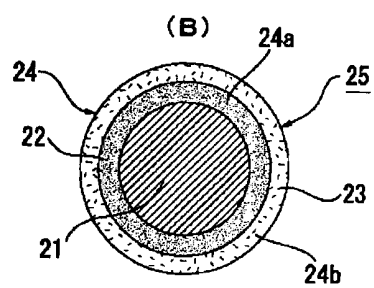
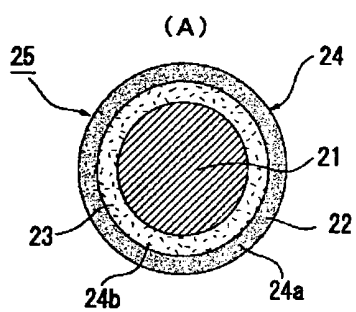
【図1】



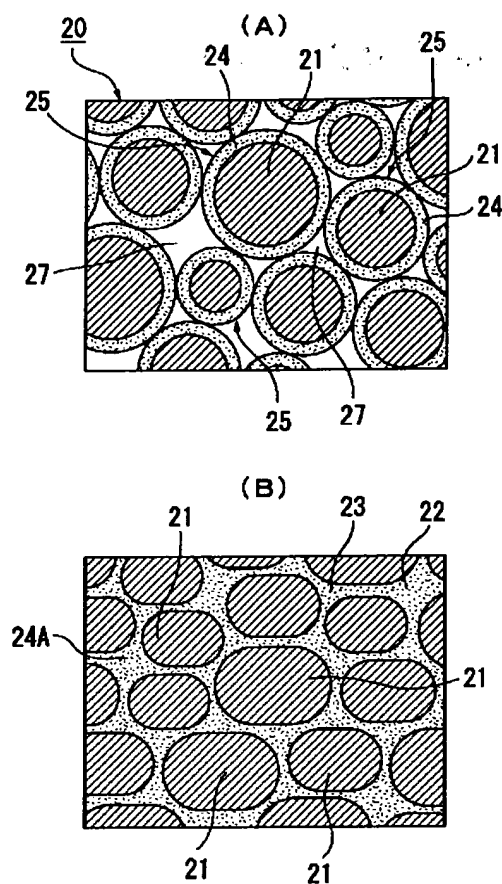
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成14年4月23日(2002.4.23)

*【補正方法】変更

3)

【補正内容】

【手続補正1】

【0044】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0044

*

| | | 黒鉛粉末 (質量%) | フェノール樹脂 (質量%) | カーボンナノファイバ (質量%) | 体積抵抗 ($m\Omega \cdot cm$) | 接触抵抗 ($m\Omega \cdot cm$) | 曲げ強度 (MPa) |
|-------------|---|---------------|------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|
| 実 施 例 | 1 | 77 | 20 | 3 | 9 | 16 | 46 |
| | 2 | 75 | 20 | 5 | 7 | 12 | 48 |
| | 3 | 70 | 20 | 10 | 5 | 8 | 52 |
| | 4 | 60 | 20 | 20 | 4 | 6 | 56 |
| | 5 | 50 | 20 | 30 | 3 | 4 | 59 |
| | 6 | 55 | 25 | 20 | 6 | 7 | 58 |
| | 7 | 45 | 25 | 30 | 5 | 6 | 60 |
| 比較例1 | | 80 | 20 | — | 11 | 20 | 40 |
| 比較例2 | | 75 | 25 | — | 16 | 30 | 42 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)